

原著

加熱条件の違いによる各種澱粉の水分量と吸湿性の変化

Study on Estimation of Water Content by Heat Treatment and Hygroscopicity Behavior of Treated Starch Samples

伊藤 友美・長谷川 信弘*・山田 哲也**

愛知みずほ大学人間科学部(兼短期大学部), *サンエイ糖化(株), **名城大学農学部

Tomomi Ito, Nobuhiro Hasegawa*, Tetsuya Yamada**

Department of Human Sciences, Aichi Mizuho College (Aichi Mizuho Junior College), *San-ei Sucrochemical Co., **Faculty of Agriculture, Meijo University.

Abstract

The water content of five species starches (corn, sweet potato, rice and tapioca) was estimated with different heat treatment method (60°C-5h, 105°C-4h, 135°C-1h, 150°C-1h). As a result, the best heat treatment to estimation is proved to treatment at 135°C for 1h. Hygroscopicity behavior of heated starch samples (150°C-1h) was observed under different humidity condition. Under 100% humidity, the potato sample absorbed water 35% to dry matter, but the other samples absorbed 25-27%. However, under 52% humidity, all samples absorbed 13-14%.

The iodine color reaction of the samples showed little change after heat treatment.

Keyword: hygroscopicity, heat treatment, starch, water content

1. 緒言

食品工業において、澱粉はその特性を利用して、多方面に利用されている。澱粉そのものの特性を利用した食品では、麺類・パン・菓子類・水産練り製品等、数多く知られている。この場合、澱粉に含まれるタンパク質の物性も関与している。澱粉の高分子特性を利用した分野として、製紙工業・段ボール紙の接着剤がある。更に、多糖類としての澱粉を利用する分野としては、水飴・ブドウ糖・異性化糖を主体とした澱粉糖工業があり、この分野では効率良く、澱粉から糖類を製造する事が求められる。

市販澱粉及び食品工場で利用される原料澱粉は、通常の乾燥後、大気との平衡水分の状態で流通されており、その水分は一般的に12~18%程度であるが、澱粉の種類により平衡水分は異なっている。澱粉糖工業では、製品歩留が重要であり、これを考えると、原料澱粉中の水分が大きな要因であることがわかる。従って原料澱粉の水分測定は極めて重要である。

原料澱粉中の水分測定法は、カールフィッシャー法・蒸留法・真空乾燥法・熱風循環乾燥法等^{1)~4)}、多くあるが、澱粉糖業界では、利便性・所要時間等を考慮して、熱風循環乾燥法を採用している。日本コーンスターチ・糖化工業会では、澱粉の水分の測定条件として、105°C・4時間を推奨しているが、工場の工程管理等では、150°C・0.5時間あるいは1時間を採用している場合もある。また、ドイツの公定法⁵⁾では120°C・3時間と言う条件もある。(表1) どの条件を採用するかは、各製造工場の判断に負う処が大きいが、澱粉中の真の水分値を求めるには、どの方法・条件が良いかは明らかではない。水分だけを測定するのであれば、カールフィッシャー法が最良であると考えられるが、その精度とハンドリングを考えると、製造工場での水分測定法としては、採用し難い。そこで、熱風循環乾燥器を用い、各温度における水分減少率を求め、どの温度条件が、真の水分値に近いかを求めた。また、絶対乾燥に近い

澱粉を調製し、澱粉の結晶構造が破壊されていない事を確認してから、澱粉の持つ吸湿性について、検討した。

表 1 水分測定条件

分析書	測定条件	
	予備乾燥	本乾燥
澱粉科学ハンドブック ¹⁾	－	105℃, 4h
	－	減圧 105℃, 4h
	50℃, 1h	120℃, 3h
澱粉科学ハンドブック ²⁾	－	105℃, 4h
澱粉科学実験法 ³⁾	－	135℃, 3h
シュガーハンドブック ⁴⁾	50℃, 1h	120℃, 3h
	－	130-135℃, 1h
		150℃, 20min
澱粉糖関連工業分析	－	105℃, 4h
ドイツ公定法 ⁵⁾	50℃, 1h	120℃, 3h

2. 試料および実験方法

(1) 試料

試料澱粉は、トウモロコシ澱粉（以下コーンスターチとする、サンエイ糖化(株)製）、サツマイモ澱粉（以下甘藷澱粉とする、JA 鹿児島 07.1.14 製造品）、ジャガイモ澱粉（以下馬鈴薯澱粉とする、JA ホクレン 03.11.6 製造品）、米粉（市販品、(株)トーカン製上新粉 07.7.2 製造品）、タピオカ澱粉（(株)ニッシン提供）の 5 種類を用いた。

(2) 一般分析

各種澱粉の一般分析は以下の方法で測定した。pH⁶⁾は、澱粉(10g)に蒸留水(20g)を加えて 15 分攪拌後、pH 計で測定した。タンパク質⁷⁻¹⁰⁾は、Kjel-Dahl 法で測定した。灰分¹¹⁾は、550℃6 時間灰化法で測定した。

(3) 水分量

各種澱粉を熱風循環乾燥器(EYELA 製, WFO-450ND)を用いて各条件で加熱処理後、水分減少量を百分率で算出した。平衡水分量は 150℃1 時間の測定値を用いた。

(4) 偏光顕微鏡観察

各条件で加熱処理したタピオカ澱粉を偏光顕微鏡(NIKON 製, ECLIOSE E600)で観察した。

(5) ヨウ素澱粉反応

各条件で加熱処理したタピオカ澱粉を前報¹²⁾に

準じて吸収スペクトルを測定し、各スペクトルから最大吸収波長(λ_{\max})を求めた。また 680nm の吸光度とフェノールー硫酸法¹³⁾で求めた試料溶液の全糖量から、青価(Blue value)を算出した。

(6) 吸湿率

150℃で 1 時間加熱処理した各種澱粉を、水(湿度 100%)、塩化アンモニウム飽和溶液(湿度 79%)、硝酸マグネシウム飽和溶液(湿度 52%)¹⁴⁾で飽和した密封デシケーターに入れ、重量増加分を百分率で算出して吸湿率とした。

3. 結果及び考察

(1) 一般分析及び水分量

各種澱粉の一般分析値及び水分量を表 2-1 及び表 2-2 に示した。

表 2-1 試料澱粉の各種分析結果

	平衡水分 (%)	pH	タンパク質 (%)	灰分 (%)
コーンスターチ	12.70	4.08	0.34	0.02
甘藷澱粉	17.20	5.19	0.51	0.24
馬鈴薯澱粉	16.29	6.76	0.21	0.27
米粉	12.97	6.54	6.34	0.31
タピオカ澱粉	13.15	5.49	0.19	0.07

表 2-2 試料澱粉の水分測定結果

	60℃0.5h	105℃4h	135℃1h	150℃1h
コーンスターチ	5.71	11.08	12.34	12.70
甘藷澱粉	11.66	16.42	16.52	17.20
馬鈴薯澱粉	10.65	16.01	16.27	16.29
米粉	9.00	12.34	12.88	12.97
タピオカ澱粉	8.35	12.41	12.92	13.15

その結果、五訂増補日本食品成分表¹⁵⁾に記載されている分析結果とほぼ同じ結果となった。すなわち、平衡水分量では、地下系澱粉である甘藷澱粉や馬鈴薯澱粉の水分が高く、地上系澱粉であるコーンスターチや米澱粉は水分が低かった。

一方、60℃0.5 時間加熱により減少する水分は、コーンスターチでは、その保有する水分の 45%程度であるのに対し、その他の澱粉は 60%以上であった。しかし、105℃4 時間では、コーンスターチは保有する水分の約 87%が減少したのに対し、その他の澱粉では逆に 95%程度減少した。このことは、コーンスターチが保有する水分は、澱粉粒子内で比較的蒸発し易い水分と澱粉内部に強く吸着されている水分が

あることが示唆された。また、甘藷澱粉及び馬鈴薯澱粉は、平衡水分量が多いのにも係わらず、加熱により、比較的容易に水分が減少することから、澱粉粒子への吸着が異なるものと示唆された。

次に、各種澱粉を 150℃1 時間加熱することで、保持水分を完全に除去できたと確認はしていないが、この条件で澱粉無水物（水分 0%）を得られたと仮定して、澱粉無水物に対する水分量の割合を表 2-3 に示した。

表 2-3 試料澱粉の乾燥重量に対する水分量*

	室温	60℃0.5h	105℃4h	135℃1h
コーンスターチ	14.55	8.01	1.86	0.41
甘藷澱粉	20.77	6.69	0.94	0.82
馬鈴薯澱粉	19.46	6.74	0.33	0.02
米粉	14.90	4.56	0.72	0.10
タピオカ澱粉	15.14	5.53	0.85	0.26

*: 水分量(g)/乾燥重量(g)×100

澱粉を高温処理した場合、 α 1,4 結合の切断や 3,6 アンヒドロ糖の生成が起きることが知られている。後者の場合、脱水反応なので重量の減少が起きるため、多糖類の水分測定は過度の加熱処理を使わないことが望ましい。例えば五酸化リン (P_2O_5) 等の強力な脱水剤上で比較的低温で行われている。しかし、この方法は数週間を要するので現実的ではない。そこでこの表 2-3 の結果を見ると、135℃1 時間で現場的には 0% に達したと見なせる。従ってこの測定条件を提案したい。

一般に 150℃で加熱すると澱粉粒子が破壊されるのではないかと懸念されている。そこで各温度で加熱処理した澱粉粒子の観察とその分解度を検討することを試みた。澱粉は水分の存在下で加熱すると糊化しやすいため、一般分析結果より、タンパク質、灰分が少なく、水分量も少ないタピオカ澱粉を使用することとした。

(2) 偏光顕微鏡観察

澱粉粒子は結晶構造¹⁶⁻¹⁸⁾をしており、X 線解析において、米澱粉とコーンスターチは A 図形、馬鈴薯澱粉とタピオカ澱粉は B 図形、甘藷澱粉は C 図形をとると言われている。さらに澱粉粒子は偏光顕微鏡観察により、偏光十字を示す¹⁹⁻²¹⁾と言われている。そこで、未処理のタピオカ澱粉粒と 105℃、135℃、150℃で加熱処理したタピオカ澱粉粒を偏光顕微鏡を用いて 400 倍で観察した。その結果を図 1 に示した。

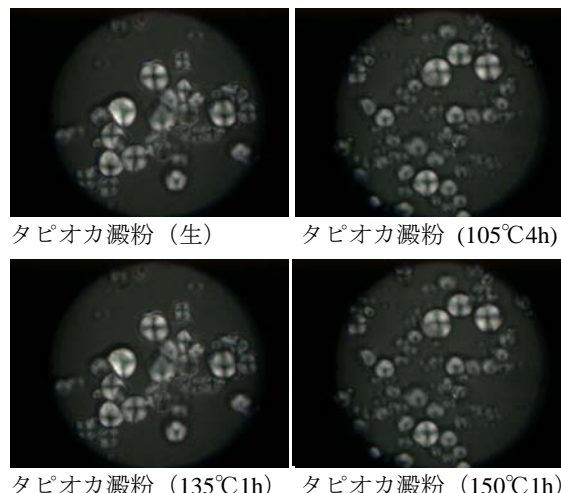


図 1 タピオカ澱粉の偏光顕微鏡写真

その結果、どの条件で加熱したタピオカ澱粉粒においても偏光十字が確認されたことから、澱粉粒子の結晶構造は破壊されていないと考えられる。

(3) ヨウ素澱粉反応

105℃、135℃、150℃で加熱処理したタピオカ澱粉のヨウ素澱粉反応の結果を表 3 に示した。一般に最大吸収波長 (λ_{max}) は澱粉粒に存在するアミロースの長さを、青価はアミロースの量を表す。

表 3 ヨウ素澱粉反応 (タピオカ澱粉)

	λ_{max} (nm)	青価*
タピオカ澱粉 (生)	608.5	0.204 (100)
タピオカ澱粉(105℃4h)	603.3	0.203 (100)
タピオカ澱粉(135℃1h)	602.6	0.200 (98)
タピオカ澱粉(150℃1h)	607.2	0.188 (92)

*: グルコース 100 μ g 当たりの 680nm での吸光度係数 () : 生の値に対する割合 (%)

その結果、135℃1 時間まではどの条件で加熱したタピオカ澱粉においても生のタピオカ澱粉と比べて最大吸収波長 (λ_{max})、青価ともに変化が少ないことから、構造はほとんど変化していないと考えられる。

(4) 吸湿率

各種澱粉を 150℃1 時間加熱により脱水し、澱粉無水物とした。これを各湿度に調整した密封容器で吸水させ、その重量増加分を吸湿量として計算した吸湿率を図 1-1～図 1-3 に示した。

その結果、澱粉の種類により吸水率は異なるが、湿度 100% と 52% では馬鈴薯澱粉が高い吸水率を示したのに対し、湿度 79% では甘藷澱粉が最も高い値を示した。

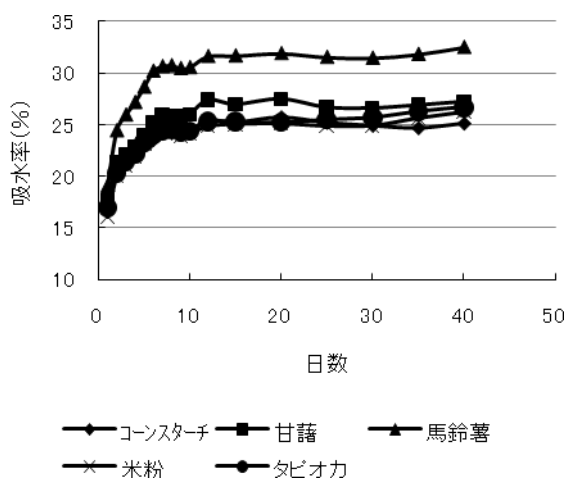


図 1-1 試料澱粉の吸水率 (湿度 100%)

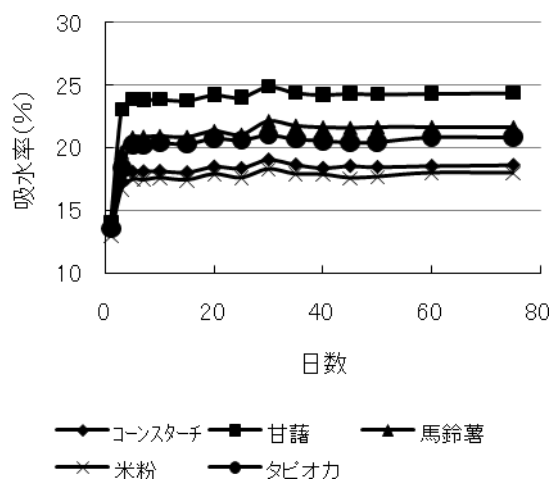


図 1-2 試料澱粉の吸水率 (湿度 79%)

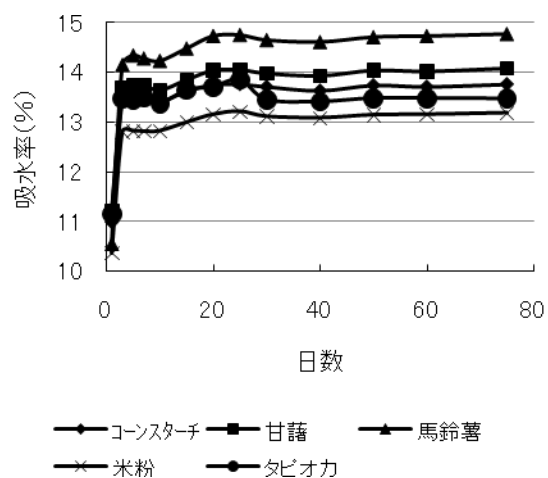


図 1-3 試料澱粉の吸水率 (湿度 52%)

また、湿度 52%～79%では、澱粉粒子は比較的安定で、未処理澱粉の平衡水分を保っているようであった。しかし、湿度 100%では、1 日で平衡水分量をオーバーし、最終的には平衡水分より約 12%も多く吸水した。湿気の多い場所では商品水分 20～23%にもなる可能性が示唆された。名古屋地方の年平均湿度²²⁾は、1971 年～2000 年では 68%であり、この湿度で澱粉を放置すると、水分 20%程度までに吸湿する可能性があると考えられる。湿度 100%ではカビの発生も懸念されるため、澱粉を保管する場合、保管環境には注意する必要があると言える。

吸水率は大体平衡水分の傾向と一致した。即ち、馬鈴薯と甘藷が高い値を示した。しかし、この 2 つは湿度条件でかなり変わることから B 型図形と C 型図形の違いがこの吸水率の挙動に影響するのか興味が持たれる。米は上新粉で澱粉を精製したものではないため、タンパク質含量が多く、加熱でタンパク質が熱変性し、これが低湿度の条件での吸水に影響していることも考えられる。

4. 要約

5 種類 (トウモロコシ、サツマイモ、ジャガイモ、米粉、タピオカ) の澱粉について、水分含量測定のため加熱条件の違い (60℃0.5h, 105℃4h, 135℃1h, 150℃1h) による水分減少率を比較検討した。また、湿度の違い (100%, 79%, 52%) による吸水率を比較した。その結果、

1. 澱粉の水分測定のための加熱条件として、最も好条件は 135℃1 時間であると考えられた。
2. 150℃1 時間加熱を除いて澱粉粒の形態変化は見られず、ヨウ素澱粉反応からも構造はほとんど変化していなかった。
3. 150℃1 時間処理した澱粉では、湿度 100%における馬鈴薯澱粉の吸水率は約 35%もあったが、他の澱粉では 25～27%であった。しかし、湿度 52%における吸水率はどの澱粉も 13～14%であった。

5. 謝辞

偏光顕微鏡の測定に協力して頂きましたサンエイ糖化㈱の平田雅之氏に感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 鈴木繁男, デンプンの化学的試験法・水分, 「澱粉ハンドブック第 5 版」, 二国二郎編集 (朝倉書店, 東京), pp. 34-35 (1965)
- 2) 福井俊郎, 澱粉中の微量成分の定量・水分, 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎監修 (朝倉書店,

- 東京), pp. 182-184 (1977)
- 3) 堤忠一, 基本的な分析法・水分, 「澱粉科学実験法」, 鈴木繁男・中村道徳編集 (朝倉書店, 東京), pp. 41-43 (1979)
- 4) 田村太郎, 原料澱粉の試験法・水分, 「シュガーハンドブック」, 浜口栄次郎・桜井芳人監修 (朝倉書店, 東京), pp. 671 (1964)
- 5) 鈴木繁男, デンプンの化学的試験法・水分, 「澱粉ハンドブック第5版」, 二国二郎編集 (朝倉書店, 東京), pp. 34-35 (1965)
- 6) 全日本糖化工業会澱粉糖技術部会編著, 原料分析法・pH, 「澱粉糖関連工業分析法」 (食品化学新聞社), pp. 71-72 (1991)
- 7) 鈴木繁男, デンプンの化学的試験法・窒素分, 「澱粉ハンドブック第5版」, 二国二郎編集 (朝倉書店, 東京), pp. 335-336 (1965)
- 8) 福井俊郎, 澱粉中の微量成分の定量・蛋白質, 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎監修 (朝倉書店, 東京), pp. 184 (1977)
- 9) 中村道徳, 基本的な分析法・窒素の定量, 「澱粉科学実験法」, 鈴木繁男・中村道徳編集 (朝倉書店, 東京), pp. 55-57 (1979)
- 10) 全日本糖化工業会澱粉糖技術部会編著, 原料分析法・粗蛋白質, 「澱粉糖関連工業分析法」 (食品化学新聞社), pp. 64-68 (1991)
- 11) 鈴木繁男, デンプンの化学的試験法・灰分, 「澱粉ハンドブック第5版」, 二国二郎編集 (朝倉書店, 東京), pp. 337 (1965)
- 12) 伊藤友美, 松井秀親, 安達卓生, 山田哲也, 酸処理澱粉の脂質導入に関する研究～肥満予防の観点から～, 瀬木学園紀要, **2**, 47-52 (2007).
- 13) Robyt, J. F., Choe, J. Y., Hahn, R. S. and Fuchs, E. B., Acid modification of starch granules in alcohols: effects of temperature, acid concentration, and starch concentration, *Carbohydr. Res.* **281**, 203-218 (1996).
- 14) 物質の状態と相平衡・一定の湿度を与える溶液, 「化学便覧改訂2版基礎編II」, 日本化学会編 (丸善株), pp. 748 (1980)
- 15) 「五訂日本食品分析表」, 香川芳子監修 (女子栄養大学出版部, 東京), pp. 44 (2001)
- 16) 檜作進, 澱粉粒の結晶形, 「澱粉ハンドブック, 第5版」, 二国二郎編集 (朝倉書店, 東京), pp. 58-73 (1965)
- 17) 中村道徳, 澱粉粒の生成と構造・澱粉粒の結晶性, 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎監修 (朝倉書店, 東京), pp. 133-134 (1977)
- 18) 久下喬, 澱粉粒の構造と形態・結晶構造, 「澱粉科学実験法」, 鈴木繁男・中村道徳編集 (朝倉書店, 東京), pp. 132-137 (1979)
- 19) 二国二郎, デンプンの偏光十字, 「澱粉ハンドブック第5版」, 二国二郎編集 (朝倉書店, 東京), pp. 187-188 (1965)
- 20) 中村道徳, 澱粉粒の生成と構造・澱粉粒の複屈折性 (偏光十字), 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎監修 (朝倉書店, 東京), pp. 134-135 (1977)
- 21) 多田稔, 澱粉粒の構造と形態・偏光顕微鏡による観察, 「澱粉科学実験法」, 鈴木繁男・中村道徳編集 (朝倉書店, 東京), pp. 123 (1979)
- 22) 名古屋地方気象台名古屋発, 気象情報・平年値 (名古屋) 1971~2000,

